CONDENSATION

von Acetessigester

mit bernsteinsaurem Natrium.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

FRITZ VON EYNERN

aus Barmen.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz

(Heitz & Mündel).

1887.

Die nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Institut der Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig unternommen. Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für den mir, sowohl während meiner Studien, wie auch während dieser Arbeit, so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen bleibenden aufrichtigsten Dank aus.

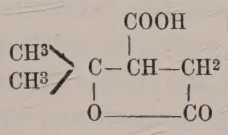
Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Einleitung.

Die Untersuchungen von Fittig u. Frost[1] über die Constitution der Terebinsäure zeigten, dass diese Säure beim Erhitzen mit Barythydrat im zugeschmolzenen Rohr, glatt in Aceton und Bernsteinsäure gespalten wird, und hieraus ergab sich die Constitution dieser Säure als die folgende:



Die Möglichkeit lag jetzt sehr nahe, dass Aceton und Bernsteinsäure sich in ähnlicher Weise condensiren würden, wie dies die Aldehyde ergaben, und dass das Product dieser Condensation Terebinsäure sein würde.

Die Versuche, die in dieser Absicht ausgeführt wurden, zeigten jedoch, dass sich keine Terebinsäure gebildet hatte. In der Hauptsache waren nur Condensationsproducte des Acetons und schmierige Producte gebildet worden und musste deshalb von weiterer Untersuchung Abstand genommen werden.[2]

[1] Frost. Dissertation. Strassburg 1884.

[2] Zanner. Dissertation. Strassburg 1886.

Von dem so ausserordentlich reactionsfähigen Acetessigester, der ja in naher Beziehung zum Aceton steht, war nun schon eher zu erwarten, dass er sich mit Bernsteinsäure condensiren liess, und lag die Möglichkeit nahe, dass man hier vielleicht zur Terebinsäure gelangen könnte. Auf Veranlassung von Herrn Professor Fittig unternahm ich es, die Einwirkung von Acetessigester auf bernsteinsaures Natrium und Essigsäure-Anhydrid zu untersuchen und theile die angestellten Versuche im Folgenden mit.

Es sei hier noch erwähnt, dass sich bei dieser Condensation keine Terebinsäure bildet, sondern eine zweibasische Säure, die zu der Carbopyrotritarsäure,[1] die Harrow zuerst darstellte, in naher Beziehung steht. Harrow brachte in eine Lösung von Natriumäthylat in Alkohol, Acetessigester und erhielt Natracetessigester, den er mit Wasser aus der alkoholischen Lösung ausfällte. Der Natracetessigester wurde darauf getrocknet und mit Aether zu einem dünnen Brei angerührt, dem eine ätherische Jodlösung so lange zugesetzt wurde, bis kein Jod sich mehr entfärbte. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Jodnatriums wurde der Aether aus dem Wasserbad abdestillirt und der Destillationsrückstand in eine Schaale gebracht, wo er erstarrte und durch Waschen mit etwas Aether gereinigt werden konnte. Die erhaltene Verbindung war Diacetobernsteinsäureester:

$$\begin{array}{l} CH^3—CO—CH—COOC^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH^3—CO—CH—COOC^2H^5 \end{array}$$

Beim Kochen des Diacetobernsteinsäureesters mit Schwefelsäure bildete sich: Carbopyrotritarestersäure $C^{10}H^{12}O^5$, Carbopyrotritarsäure $C^8H^8O^5$ u. Pyrotritarsäureester $C^9H^{12}O^3$, die Harrow mit ziemlicher Leichtigkeit trennen konnte.

[1] Harrow. Annalen Bd. 201.

Einwirkung von Acetessigester auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäure Anhydrid.

Gleiche Moleküle Acetessigester, Essigsäure-Anhydrid und bernsteinsaures Natrium, letzteres sehr fein gepulvert und bei 140—150° getrocknet, wurden in einem mit Kühlrohr verbundenen Kolben im Wasserbad erhitzt. Eine Reaction tritt schon nach ca. einer halben Stunde ein. Die Masse färbt sich etwas gelblich und wird nach und nach immer dunkler; es entwickelt sich lebhaft Kohlensäure, die Masse, die vorher dünnflüssig geworden war, wird immer dicker, und nach ca. 10 Stunden schien die Reaction beendigt und wurde deshalb unterbrochen. Nach dem Erkalten war die Masse fast vollständig fest. Es wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether so lange geschüttelt, bis sich nichts mehr darin auflöste. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine stark braun gefärbte Flüssigkeit. Dieselbe wurde mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht, und mit Aether geschüttelt. Auf diese Weise gelingt es leicht, etwa unzersetzten Acetessigester, sowie den, bei der Reaction sich in reichlicher Menge bildenden Essigäther zu entfernen.

Andere neutrale Producte hatten sich bei der Reaction nicht gebildet.

Es wurde nun die von Essigäther und Acetessigester befreite Flüssigkeit mit Salzsäure stark angesäuert und mit Aether mehrere Male geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein dunkelbraun gefärbtes Oel, welches auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Wasser längere Zeit erhitzt wurde, um es gänzlich frei von Essigsäure zu bekommen. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu Nadeln, die von einem Punkte aus strahlig gruppirt waren.

Die Menge dieser neuentstandenen Säure betrug ungefähr die Hälfte vom Gewicht des angewandten Acetessigesters.

Die feste Masse wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, und es gelang so leicht eine Säure von sehr schönen Eigenschaften zu erhalten. Die Säure schmilzt bei $75\ ^1/_2$—76^0 ohne Zersetzung und ist in heissem Wasser schwer löslich, aber noch schwieriger in kaltem. Wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes scheidet sie sich zuerst beim Erkalten ihrer wässerigen Lösung als Oel ab, welches nach einiger Zeit krystallisirt. Je reiner die Säure ist, um so schneller krystallisirt sie. Sie krystallisirt in langen spitzen Nadeln, die meistens ästeartig gruppirt sind; in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist sie leicht löslich, schwieriger in Schwefelkohlenstoff.

Die Säure wurde zum Zwecke der Analyse einige Zeit bei 60^0 getrocknet und dann verbrannt.

1. 0,1992 gr gaben 0,4103 gr CO^2 und 0,0973 gr H^2O.
2. 0,2100 gr » 0,4366 gr CO^2 und 0,1088 gr H^2O.

Berechnet für $C^{10}H^{12}O^5$	Gefunden
5,66 % H.	1. 5,42 % H. 2. 5,75 % H.
56,60 % C.	56,23 % C. 56,66 % C.

Die Analysen passen für eine Verbindung $C^{10}H^{12}O^5$, deren Bildung sich so erklärt, dass gleiche Moleküle Bernsteinsäure und Acetessigester sich vereinigen unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser.

$C^6H^{10}O^3$ Acetessigester.
$C^4H^6O^4$ Bernsteinsäure.

$C^{10}H^{16}O^7$
— H^4O^2

$C^{10}H^{12}O^5$

Nach dieser Bildungsweise muss die Säure einbasisch und der saure Aethylester einer zweibasischen Säure $C^8H^8O^5$ sein, die man, wie später gezeigt werden soll, leicht aus dem sauren Ester erhält. Auf Vorschlag von Herrn Professor Fittig bezeichne ich die zweibasische Säure als Methronsäure und den sauren Aethylester als Methronestersäure.

Methronestersaures Calcium. $(C^{10}H^{11}O^5)^2$ Ca.

Das Calciumsalz wurde aus der Säure erhalten durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit kohlensaurem Calcium bis zur neutralen Reaction. Die Lösung wurde nach dem Abfiltriren vom kohlensauren Calcium zur Krystallisation eingedampft, worauf das Salz beim Erkalten sich abschied. Es krystallisirt in strahlenförmig oder kugelig vereinigten Nadeln oder Prismen mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0,2978 gr des lufttrocknen Salzes verloren bei 100 — 120° 0,0254 gr Wasser und gaben 0,0808 gr Ca SO^4.

Berechnet für $(C^{10}H^{11}O^5)^2$ Ca + 2 H^2O.	Gefunden
8,65 % Ca.	8,63 % Ca.
9,01 % H^2O.	8,53 % H^2O.

Methronestersaures Baryum. $(C^{10}H^{11}O^5)^2$ Ba.

Das Salz wird wie das Calciumsalz dargestellt. Es ist in heissem Wasser leicht, schwerer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt in kleinen, glänzenden, zu Gruppen vereinigten Nädelchen, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0,2372 gr des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° und 130° 0,0144 gr Wasser und gaben 0,0927 gr Ba SO^4.

Berechnet für $(C^{10}H^{11}O^5)^2$ Ba + 2 H^2O.	Gefunden
24,50 % Ba.	24,46 % Ba.
6,05 % H^2O.	6,07 % H^2O.

Methronestersaures Silber. $C^{10}H^{11}O^5Ag$.

Das Silbersalz wurde aus dem Calciumsalz dargestellt. Eine mässig concentrirte Lösung des Calciumsalzes wurde mit einer Silbernitratlösung versetzt, worauf sich das Silbersalz als weisser Niederschlag abschied, der filtrirt und ausgewaschen wurde. In heissem Wasser ist das Silbersalz leicht löslich und zersetzt sich beim Kochen nur sehr wenig, weshalb es sich gut umkrystallisiren lässt. Beim Filtriren der heissen Lösung scheidet es sich sofort in kleinen weissen, verfilzten Nädelchen aus. Das ausgeschiedene Salz wurde filtrirt und im dunkeln Exsiccator getrocknet. Das Salz ist sehr lichtbeständig; erst nach 3—4 tägigem Stehen am Licht begann es sich zu färben.

0,2508 gr des bei 60° getrockneten Salzes gaben: 0,0773 gr Wasser, 0,3452 gr Kohlensäure und 0,0880 gr Ag.

Berechnet für $C^{10}H^{11}O^5Ag$.	Gefunden
37,61 % C.	37,51 % C.
3,44 % H.	3,42 % H.
33,85 % Ag.	33,88 % Ag.

Wie schon vorher erwähnt wurde, hat die Methronestersäure grosse Aehnlichkeit mit der Carbopyrotritarestersäure Harrow's. Sie unterscheidet sich aber von dieser durch den etwas niedrigern Schmelzpunkt und die Eigenschaften ihrer Salze.

Carbopyrotritarestersaures Calcium

krystallisirt mit 3 Molekülen Krystallwasser in verfilzten Nadeln.

Carbopyrotritarestersaures Baryum

krystallisirt mit 4 Molekülen Krystallwasser in verfilzten Nadeln, ähnlich dem Calciumsalz. Es ist in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich als in heissem.

Der Schmelzpunkt der Carbopyrotritarestersäure liegt bei 82—83°, derjenige der Methronsäure bei 75—76°.

Verseifung der Methronestersäure.

Eine wässerige Lösung der Methronestersäure wurde mit einem Ueberschuss von Barythydrat versetzt und einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Die Verseifung ist beendigt, wenn beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure keine Spur eines Oeles, sondern sofort ein fester Körper ausfällt, der sich in geringer Wassermenge in der Wärme leicht löst, und sich in der Kälte wieder vollständig abscheidet. Aus 1 gr Methronestersäure wurde 0,81 gr Methronsäure erhalten; mithin war die Ausbeute quantitativ. Die Methronsäure schied sich aus der alkalischen Flüssigkeit nach dem Verseifen auf Zusatz von Salzsäure als weisser Niederschlag ab. Derselbe wurde filtrirt, ausgewaschen und die Lösung mit Aether ausgezogen, wodurch noch etwas Methronsäure erhalten wurde.

Die Methronsäure krystallisirt in kurzen etwas breiten Nadeln, die rein weiss sind und den constanten Schmelzpunkt 204—205° haben. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich die Säure unter Abspaltung von Kohlensäure. Die Methronsäure löst sich ziemlich gut in heissem Wasser, aber sehr schwer in kaltem. Leicht löslich ist sie in Alkohol und Benzol, etwas schwieriger in Aether und Eisessig, aber beinahe unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Analyse der Säure führte zu folgendem Resultat:

1. 0,2075 gr der bei 100—110° getrockneten Säure gaben 0,0925 gr Wasser und 0,3993 gr Kohlensäure.
2. 0,2381 gr gaben: 0,0978 gr Wasser und 0,4562 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C^8H^8O^5$.	Gefunden
52,17 % C.	1. 52,40 % C. 2. 52,20 % C.
4,34 % H.	4,94 % H. 4,56 % H.

Der Säure kommt demnach die Formel $C^8H^8O^5$ zu. Sie muss nach ihrer Bildungsweise zweibasisch sein, und dies ergiebt sich auch beim Studium ihrer Salze. Besonders charakteristisch ist das saure Calciumsalz, welches so schwer löslich ist, dass man es verwenden kann, um kleine Mengen der Säure nachzuweisen.

Säures methronsaures Calcium. $(C^8H^7O^5)^2Ca$.

Man erhält das Salz leicht, wenn man eine abgewogene Menge der Methronsäure mit kohlensaurem Calcium genau neutralisirt und dann die gleiche Menge der Säure, entweder fest oder in Wasser gelöst, zusetzt. Das saure Calciumsalz fällt dann sofort aus, als ein schwerer krystallinischer Niederschlag, der selbst in siedendem Wasser äusserst schwer löslich ist. Er wurde mit Wasser wiederholt ausgekocht und ausgewaschen, um Spuren noch vorhandener freier Säure zu entfernen, und dann filtrirt. So behandelt ist das Salz völlig rein und kann nach dem Trocknen analysirt werden. Es ist wasserfrei.

0,2065 gr des Calciumsalzes verloren bei 130° 0,0011 gr Wasser (Feuchtigkeit) und gaben 0,0689 gr $CaSO^4$.

Berechnet für $(C^8H^7O^5)^2$ Ca.	Gefunden
9,85 % Ca.	9,86 % Ca.

Saures methronsaures Baryum. $(C^8H^7O^5)^2Ba$.

Dieses Salz wurde wie das saure Calciumsalz dargestellt. Es krystallisirt in Nadeln, ist viel leichter löslich in Wasser als das saure Calciumsalz, wurde aber stets mit geringen Mengen von Methronsäure verunreinigt erhalten, von denen es trotz mehrerer Versuche nicht getrennt werden konnte. Die Analysen ergaben in Folge dessen den Baryumgehalt stets zu niedrig.

Neutrales methronsaures Calcium. $C^8H^6O^5Ca$.

Das Salz wurde erhalten durch Neutralisiren der Methronsäure mit kohlensaurem Calcium und Eindampfen der Lösung bis zur Krystallisation. Da das Salz in der Kälte sehr langsam sich abschied, wurde so lange eingedampft, bis in der Wärme starke Salzabscheidung erfolgte. In Folge dessen kann eine Bestimmung des Wassergehaltes nur einen annähernd richtigen Werth geben.

Das Salz wurde bei 100°, 120°, 140°, 160° und 180° getrocknet.

0,2225 gr des lufttrocknen Salzes verloren bei 100 — 180° 0,0350 gr Wasser und gaben 0,1140 gr Ca SO^4; welche entsprechen:

Berechnet für $C^8H^6Ca\,O^5$	Gefunden
18,01 % Ca.	17,88 % Ca.
Berechnet für 2 H^2O = 13,95 % H^2O.	
2 1/2 H^2O = 16,85 % H^2O.	15,73 % H^2O.

Das Salz enthält also zwischen 2 und 2 1/2 Molekülen Krystallwasser.

Neutrales methronsaures Baryum. $C^8H^6BaO^5$.

Das neutrale Salz wurde bereitet, wie das Calciumsalz. Es konnte nicht krystallisirt erhalten werden; beim Eindampfen der Lösung blieb zuletzt ein Gummi zurück, der nach längerem Stehen im Vacuum fest wurde. Da die Analyse des erstarrten Gummi keine genauen Resultate ergab, so wurde das Salz mit Alkohol aus seiner wässerigen Lösung gefällt, getrocknet und analysirt, doch ergaben sich auch hier sehr wenig genau bestimmende Zahlen.

1. Analyse des im Vacuum erstarrten Gummi:

0,2287 gr des Salzes gaben 0,1512 gr Ba SO^4, welche entsprechen:

Berechnet für $C^8H^6Ba\,O^5$	Gefunden
42,9 % Ba.	42,23 % Ba.

2. Das mit Alkohol gefällte Salz gab folgendes Resultat:

0,1970 gr des bei 170° getrockneten Salzes gaben 0,1420 gr Ba SO^4, welche entsprechen:

Berechnet	Gefunden
42,9 % Ba.	42,37 % Ba.

Neutrales methronsaures Silber. $C^8H^6Ag^2O^5$.

Das Silbersalz wurde auf verschiedene Weise bereitet. Es fällt aus als ein weisser Niederschlag, wenn die Lösung des Calcium-Baryum oder Ammonium-Salzes mit salpetersaurem Silber versetzt wird. Das Salz lässt sich nicht gut umkrystallisiren, da es sehr schwer löslich ist und sich bei längerem Kochen mit Wasser stark zersetzt, auch erhält man das so umkrystallisirte Salz stets etwas gefärbt.

1. Methronsaures Silber aus dem methronsauren Calcium.

1. 0,2094 gr des bei 80° getrockneten Salzes gaben 0,1115 gr Ag., 0,0340 gr H^2O und 0,1825 gr CO^2.
2. 0,2948 gr des Salzes gaben: 0,1572 gr Ag.
3. 0,1997 gr des Salzes gaben: 0,1067 gr Ag.

Berechnet für $C^8H^6Ag^2O^5$	Gefunden		
54,27 % Ag.	1. 53,24 % Ag.	2. 53,32 % Ag.	3. 53,40 % Ag.
1,50 % H.	1,80 % H.		
24,12 % C.	23,76 % C.		

2. Methronsaures Silber aus dem methronsauren Baryum.

1. 0,2041 gr des Salzes gaben 0,1093 gr Ag.
2. Dieses Salz war durch Umkrystallisiren aus 1 erhalten. 0,2257 gr gaben 0,1198 gr Ag.

Gefunden	
1. 53,60 % Ag.	2. 53,07 % Ag.

3. Methronsaures Silber aus methronsaurem Ammonium.

Die Säure wurde mit Wasser übergossen und mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Das nun mit Silberlösung ausgefällte Silbersalz wurde filtrirt und im Vacuum getrocknet.

1. 0,2009 gr des Silbersalzes gaben 0,1081 gr Ag.
2. 0,2037 gr des Silbersalzes gaben 0,1094 gr Ag.
3. 0,2337 gr des Silbersalzes gaben 0,1257 gr Ag.
4. 0,2315 gr des Salzes gaben: 0,0371 gr H^2O, 0,2057 gr CO^2 und 0,1243 gr Ag.
5. 0,2240 gr gaben 0,0340 gr H^2O, 0,1937 gr CO^2 und 0,1202 gr Ag.

Gefunden

1. 53,80 % Ag.	2. 53,70 % Ag.	3. 53,78 % Ag.
4. 53,69 % Ag	5. 53,66 % Ag.	
1,77 % H.	1,64 % H.	
24,23 % C.	23,58 % C.	

Woher es kommt, dass bei sämmtlichen Analysen der Silbergehalt zu niedrig gefunden wurde, ist nicht ganz klar; wahrscheinlich ist eine geringe Menge des sauren Silbersalzes entstanden, die Veranlassung zu so grossen Schwankungen giebt. Die Analysen, die Harrow für das neutrale Silbersalz der Carbopyrotritarsäure angiebt, sind auch wenig befriedigend; ich theile sie hier zum Vergleich mit.

Carbopyrotritarsaures Silber.

Gefunden

1. 24,19 % C.	2. 24,47 % C.	3.
1,56 % H.	1,64 % H.	
52,93 % Ag.	52,94 % Ag.	53,04 % Ag.

Harrow glaubte das Silbersalz der Oxysäure $C^8H^8Ag^2O^6$ zu haben, doch passen die Zahlen hierfür sehr schlecht.

Berechnet für $C^8H^8Ag^2O^6$	Berechnet für $C^8H^6Ag^2O^5$
23,08 % C.	24,12 % C.
1,92 % H.	1,50 % H.
51,92 % Ag.	54,27 % Ag.

Es mag noch kurz an dieser Stelle Einiges über die Salze der Carbopyrotritarsäure erwähnt werden. Die Mittheilungen hierüber, sowie über die schon erwähnten Salze der Carbopyrotritarestersäure, verdanke ich Herrn P. Feist, der im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung von Herrn Professor Fittig diese Säuren untersuchte.

Carbopyrotritarsaures Calcium. $C^8 H^6 Ca O^5$.

Dieses Salz krystallisirt wasserfrei; es fällt aus, wenn eine Lösung des Ammoniumsalzes mit einer neutralen Chlorcalciumlösung versetzt wird.

Carbopyrotritarsaures Baryum. $C^8 H^6 BaO^5$.

Das Salz krystallisirt mit $^1/_2$ Molekül Krystallwasser, und wurde wie das Calciumsalz ausgefällt.

Saures carbopyrotritarsaures Baryum.

Das Salz krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser.

Der Hauptunterschied zwischen Methronsäure und Carbopyrotritarsäure besteht also in Folgendem:

1. Die Methronsäure ist in siedendem Wasser leichter löslich als die Carbopyrotritrarsäure.

2. Die Methronsäure liefert ein äusserst schwer lösliches saures Calciumsalz, aber leicht lösliche neutrale Salze, wo hingegen die Carbopyrotritarsäure sehr schwer lösliche neutrale Salze liefert.

Einwirkung von Bernsteinsäure-Anhydrid auf Acetessigester.

Da sich aus Bernsteinsäure mit Essigsäure Anhydrid leicht geringe Mengen von Bernsteinsäure Anhydrid bilden können, so schien es nicht ausgeschlossen, dass Acetessigester und Bernsteinsäure Anhydrid in ähnlicher Weise auf

einander wirken, wie dies bei der beschriebenen Reaction mit Acetessigester bernsteinsaurem Natrium und Essigsäure Anhydrid stattfindet. Es wurde deshalb Bernsteinsäure Anhydrid mit Acetessigester, beide im Verhältniss der Molekulargewichte, im Kolben, der mit Kühlrohr versehen war, in einem Wasserbad erhitzt. Selbst nach 10 stündigem Kochen war in der Masse keine Aenderung wahrzunehmen. Nach dem Erkalten krystallisirten lange Nadeln aus, von denen eine Probe abgepresst und getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt der Krystalle war 119—121,° das ist derjenige des Bernsteinsäure Anhydrids. Da so also keine Einwirkung stattgefunden hatte, wurde Essigssäure Anhydrid zugesetzt und weiter erhitzt, aber ebenfalls ohne Erfolg. Selbst nach längerem Erhitzen auf 120—150° schied sich beim Erkalten nur Bernsteinsäure Anhydrid ab, was durch den Schmelzpunkt nachgewiesen wurde. Es hatte also keine Einwirkung stattgefunden; daraus folgt, dass das Natriumsalz zum Gelingen der Condensation erforderlich ist.

Verhalten der Methronsäure gegen Wasserstoff.

2 gr der Säure wurden in einem Kolben mit etwas Wasser übergossen und nach und nach das 12fache, der für 2 Atome Wasserstoff berechneten Menge an 4prozentigem Natriumamalgam zugegeben. Nachdem alles eingetragen war, wurde auf dem Wasserbad erwärmt und nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung Schwefelsäure zugegeben, bis die Flüssigkeit nur schwach alkalisch war. Es wurde jetzt filtrirt und mit Schwefelsäure stark angesäuert, worauf sich eine feste Verbindung abschied, die in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die Verbindung aus Wasser krystallisirt erhalten. Die Krystallabscheidung zeigte den Schmelzpunkt 204—205°. Aus der

Mutterlauge dieser ersten Abscheidung schieden sich lange Nadeln ab, die ebenfalls den Schmelzpunkt 204—205° hatten. Die Abscheidung aus der allerletzten Mutterlauge war bräunlich gefärbt und ihre Menge äusserst gering. Die Gesammtmenge der so erhaltenen Säure, die nach dem Schmelzpunkt und ihren sonstigen Eigenschaften nichts anderes ist, als unveränderte Methronsäure, betrug 1,8 gr. Es ist also damit nachgewiesen, dass Wasserstoff auf Methronsäure nicht einwirkt.

Verhalten der Methronsäure gegen Bromwasserstoff.

1 gr der feingepulverten Methronsäure wurde in einem kleinen Cylinder mit Bromwasserstoffsäure übergossen, die bei 0° gesättigt war, und darauf tüchtig umgeschüttelt. Nachdem die Mischung dann ca. 6 Stunden gestanden hatte, wurde filtrirt und die Lösung im Vacuum verdunstet, wobei ein so unbedeutender stark braun gefärbter Rückstand blieb, dass er nicht weiter berücksichtigt wurde. Die feste Substanz wurde im Exsiccator über Kalihydrat von Bromwasserstoff befreit und darauf auf Brom geprüft. Sie enthielt kein Brom und hatte alle Eigenschaften der Methronsäure. Bei 6stündigem Erhitzen der Methronsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade, bildeten sich nur schmierige Producte, die nicht weiter untersucht wurden.

Verhalten der Methronsäure und der Methronestersäure gegen Brom.

Fein gepulverte Methronsäure wurde mit Schwefelkohlenstoff übergossen und darauf Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzugefügt. Auf ein Molekül Methronsäure wurden 2 Moleküle Brom verwandt.

Eine Entfärbung des Broms fand selbst bei längerem Stehen nicht statt.

Als Methronestersäure in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom in Schwefelkohlenstoff behandelt wurde, trat reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff ein und die Flüssigkeit entfärbte sich schnell. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Vacuum, hinterblieb ein Oel, das sich beim Stehen im Exsiccator schnell braun färbte; zum Erstarren konnte es nicht gebracht werden.

Methronsäurediäthylester.

5 gr Methronestersäure wurden mit einem grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol übergossen und die Lösung bei 0° vollständig mit sorgfältig getrocknetem Salzsäuregas gesättigt. Hierauf wurde der Alkohol im Wasserbade möglichst vollständig abdestillirt und die zurückbleibende Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich ein sehr schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel abschied. Nachdem einige Tropfen Sodalösung bis zu deutlich alkalischer Reaction hinzugesetzt und geschüttelt worden war, wurde mit Aether überschichtet und ausgeschüttelt. Das Oel ging mit grosser Leichtigkeit in den Aether, und hinterblieb nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Mit Hülfe von Chlorcalcium wurde das Oel entwässert und dann destillirt. Die Hauptportion siedete zwischen 300—305° ohne Zersetzung und konnte sofort zur Analyse verwandt werden. Die Ausbeute an Methronsäurediäthylester war eine sehr gute; sie war nahezu die theoretische.

0,3745 gr gaben bei der Elementaranalyse 0,2234 gr Wasser und 0,8235 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C^{12}H^{16}O^5$	Gefunden
60,0 % C.	59,94 % C.
6,66 % H.	6,63 % H.

Knorr hat den Carbopyrotritarsäurediäthylester aus Diacetobernsteinsäureester durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte dargestellt (Ber. 17, Seite 2866) und fand den Siedepunkt desselben bei 275,5°. Der Ester ist gebildet durch einfache Wasserabspaltung aus Diacetobernsteinsäureester, und zwar geht die Umwandlung quantitativ. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin reagirt der Ester nach Knorr's Angaben nicht.

Methronestersäure und Phenylhydrazin.

Methronestersäure wurde in Aether gelöst, die Lösung mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin versetzt, darauf der Aether abdestillirt und das rückständige dunkle Oel ca. $^3/_4$ Stunden im Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt. Auf Zusatz von Aether schied sich eine in prachtvoll glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung ab, welche filtrirt und mit Aether, worin sie nicht leicht löslich ist, mehrere Male gewaschen wurde. Sie wurde nun in 95prozentigem Alkohol in der Wärme gelöst, die Lösung filtrirt, und dann mit $^1/_3$ ihres Volumens an Wasser verdünnt. Nach kurzem Stehen krystallisirte aus der Lösung die Verbindung in kleinen, nahezu farblosen Nadeln aus, die filtrirt, mit etwas verdünntem Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden. Die Verbindung ist in heissem Alkohol leicht löslich, schwieriger in kaltem, ziemlich schwer löslich in Aether und unlöslich in Wasser.

In kaltem kohlensauren Natrium sowie Natronlauge löst sie sich nicht. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 133—134° gefunden.

1. 0,2014 gr der Substanz gaben bei der Elementaranalyse 0,1180 gr Wasser und 0,4682 gr Kohlensäure.
2. 0,2080 gr gaben 0,1200 gr Wasser und 0,4821 gr CO^2.
3. 0,1943 gr gaben 0,1145 gr Wasser und 0,4525 gr CO^2.

Berechnet für	Gefunden		
$C^{16}H^{18}N^2O^4$	1.	2.	3.
63,60 % C.	63,48 % C.	63,36 % C.	63,50 % C.
5,96 % H.	6,50 % H.	6,42 % H.	6,54 % H.

0,2483 gr gaben: 20,70 cc Stickstoff gemessen bei 20° und 753 mm.

Berechnet	Gefunden
9,27 % N.	9,04 % N.

Die Analysen passen also für die Formel $C^{16}H^{18}N^2O^4$. Diese Verbindung ist so aus Methronestersäure und Phenylhydrazin entstanden, dass gleiche Moleküle dieser beiden Verbindungen zusammengetreten sind unter Abspaltung von einem Molekül Wasser.

Methronsäure und Phenylhydrazin.

Sehr fein gepulverte Methronsäure wurde in Aether gelöst (nimmt man die krystallisirte Säure, so ist 2—3fache Aethermenge erforderlich), dann ein Ueberschuss von Phenylhydrazin zugegeben, der Aether abdestillirt und das rückständige Oel ca. $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt. Auf Zusatz von Aether schied sich eine feste krystallisirte Verbindung ab, die mit Aether gewaschen und dann getrocknet wurde. Sie wurde wie die Phenylhydrazinverbindung der Methronestersäure aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und in Form faseriger Massen erhalten. Eine schwache Gelbfärbung scheint ihr eigenthümlich zu sein, da es trotz häufigen Umkrystallisirens nicht gelang, dieselbe zu entfernen. Die Verbindung kann auch krystallisirt erhalten werden, wenn ihre alkoholische Lösung mit Aether versetzt wird, doch ist dieses Verfahren weniger praktisch, als das vorher angegebene, da in Folge der raschen Verdunstung des Aethers leicht starke Braunfärbung eintritt, und dadurch häufiges Umkrystallisiren nothwendig wird.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Aether und unlöslich in Wasser. In kaltem kohlensauren Natrium und kalter Natronlauge löst sie sich auf, und fällt auf Zusatz von Säuren wieder unverändert aus. Sie schmilzt bei 211—212° unter starker Zersetzung.

0,2276 gr gaben 0,1091 gr Wasser und 0,5112 gr CO^2.

Berechnet für $C^{14}H^{14}N^2O^4$	Gefunden
61,31 % C.	61,24 % C.
5,10 % H.	5,32 % H.

1. 0,3651 gr gaben 31,1 cc Stickstoff gemessen bei 16° und 750 mm.
2. 0,2204 gr gaben 19,20 cc Stickstoff gemessen bei 20° und 746 mm.

Berechnet	Gefunden	
für $C^{14}H^{14}N^2O^4$	1.	2.
10,21 % N.	9,79 % N.	9,77 % N.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Methronsäure.

Methronsäure wurde mit der 10 fachen Gewichtsmenge constant siedender Jodwassersäure unter Zusatz von etwas rothem Phosphor am Rückflusskühler erhitzt, wobei starke Entwickelung von Kohlensäure auftrat. Nach einstündigem Erhitzen wurde, als alle Methronsäure verschwunden war, mit Wasser verdünnt und mit den Wasserdämpfen ein Oel abdestillirt, das in Aether gelöst und nach dem Abdestilliren des Aethers für sich destillirt wurde. Es ist jodhaltig und zersetzt sich bei der Destillation mit grosser Leichtigkeit. Auf eine weitere Untersuchung musste deshalb leider verzichtet werden.

Zersetzung der Methronsäure.

Es ist schon früher erwähnt worden, dass die Methronsäure sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzt.

1 g der reinen Säure wurde in ein mit Ableitungsrohr versehenes trocknes Reagensglas gebracht und im Paraffin-

bade erhitzt. Nachdem die ganze Masse geschmolzen war, begann heftige Gasentwicklung von Kohlensäure. Die Temperatur wurde zwischen 200—240° gehalten und stieg nicht über 240° hinaus. Nach längerem Erhitzen war folgendes zu bemerken: Die unten befindliche geschmolzene Masse, nahm mehr und mehr ab, und im kältern Theil des Röhrchens schieden sich lange blättrige Krystalle einer neuen Verbindung ab. Nach cca. 3stündigem Erhitzen fand sich im untern Theil des Röhrchens sehr wenig einer braunen Masse und im obern Theil die neue Verbindung in langen Krystallen. Die Substanz wurde aus dem Röhrchen entfernt und gewogen. Ihre Menge betrug 0,51 gr, also die Hälfte vom Gewicht der angewandten Methronsäure, Dass das neue Product eine Säure war, zeigte die leichte Löslichkeit in kaltem kohlensauren Natrium. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure leicht rein. Besser aber ist die folgende Methode: Man pulverisirt die Säure, übergiesst sie dann im Kölbchen mit wenig Wasser und destillirt ab. Es geht dann die Säure mit den Wasserdämpfen leicht als rein weisse flockige Masse über, und bei mehrmaliger Wiederholung der Destillation gelingt es, die Säure fast vollständig überzutreiben. Die Säure ist in heissem Wasser schwer löslich. aber noch schwieriger löslich, ja nahezu unlöslich in kaltem Wasser. Sie sublimirt mit ziemlicher Leichtigkeit und ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Aus Wasser erhielt ich sie in langen blättrigen Nadeln, die ästeartig gruppirt waren, und den Schmelzpunkt 134—135° zeigten. Nach ihrer Bildungsweise musste sie die Zusammensetzung $C^7H^8O^3$ haben, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Die Ausbeute, die an dieser Säure gewonnen wurde betrug etwas mehr als die Hälfte der angewandten Methronsäure, das ist gegen 70 % der theoretisch berechneten.

Aus den Eigenschaften, die sowohl die Säure, als auch ihre Salze haben, geht hervor, dass sie identisch ist mit der Uvinsäure, die von Böttinger[1] aus der Brenztraubensäure und von Harrow aus Diacetobernsteinsäureester erhalten wurde. Der Schmelzpunkt meiner Säure und derjenige der Uvinsäure liegt bei 134—135°.

0,2090 gr der bei 75° getrockneten Säure gaben 0,1090 gr Wasser und 0,4565 gr Kohlensäure.

Berechnet für $C^7H^8O^3$	Gefunden
60,00 % C.	59,56 % C.
5,71 % H.	5,78 % H.

Uvinsaures Baryum. $(C^7H^7O^3)^2Ba$.

Dieses Salz wurde bereitet durch Neutralisiren der Säurelösung mit kohlensaurem Baryum und Eindampfen der Lösung. Nach dem Erkalten schied sich das Salz ab und zwar in Form glitzernder, glimmerartiger Blättchen, die ausserordentlich charakteristisch sind. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem dagegen schwer löslich, weshalb es mit grosser Leichtigkeit krystallisirt. Das Salz enthält 4 Moleküle Krystallwasser.

1. 0,2083 gr des lufttrocknen Salzes verloren bei 100 und 120° 0,0298 gr Wasser und gaben 0,0995 gr $BaSO^4$.

2. 0,2187 gr des lufttrocknen Salzes verloren bei 100 und 120° 0,0324 gr Wasser und gaben 0,1042 gr $BaSO^4$.

Berechnet für $(C^7H^7O^3)^2Ba + 4H^2O$		Gefunden		
33,00 % Ba.	1.	32,77 % Ba.	2.	32,88 % Ba.
14,78 % H^2O.		14,30 % H^2O.		14,80 % H^2O.

Uvinsaures Calcium $(C^7H^7O^3)^2Ca$.

Das Salz wurde wie das Baryumsalz bereitet. Bei langsamer Abscheidung krystallisirte das Salz in kurzen Prismen, bei schneller Abscheidung dagegen in zu kugeligen

[1] Böttinger. Ann. Bd. 172.

Massen vereinigten Nadeln. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich und krystallisirt, gleichgültig, ob es schnell oder langsam zur Ausscheidung gelangt, mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0,1952 gr des lufttrocknen Salzes verloren bei 100 und 120° 0,0195 gr Wasser und gaben 0,0750 gr Ca SO^4.

Berechnet für $(C^7H^7O^3)^2$ Ca + 2 H^2O	Gefunden
12,57 % Ca.	12,52 % Ca.
10,17 % H^2O.	9,98 % H^2O.

Zwei weitere Wasserbestimmungen gaben:

1. 10,20 % H^2O. 2. 9,98 % H^2O.

Uvinsaures Silber.

Das Silbersalz kann aus dem Ammonium- oder Calciumsalz gewonnen werden und wurde aus beiden Salzen erhalten, als ein in kaltem Wasser schwer löslicher krystallinischer Niederschlag. Es gelingt leicht, das Salz aus heissem Wasser umzukrystallisiren, und man erhält es dann in Form kleiner, zu Gruppen vereinigter Nadeln, die meistens etwas gelblich gefärbt sind. Auch beim Trocknen bei 80° färbt sich das Salz schwach gelbroth. Erhitzt man es bei der Verbrennung sehr vorsichtig im Luftstrom, so zersetzt es sich unter Bildung eines Sublimates, das genau das Aussehen der Uvinsäure hat und auch wohl diese Säure ist.

1. 0,2198 gr des zwischen 80—90° getrockneten Salzes gaben 0,2737 gr Kohlensäure, 0,0565 gr Wasser und 0,0964 gr Silber.

2. 0,1968 gr des zwischen 80—90° getrokneten Salzes gaben 0,0544 gr Wasser und 0,0857 gr Silber. Die Bestimmung des Kohlenstoffs war leider missglückt.

Berechnet für	Gefunden	
$C^7H^7O^3Ag$	1.	
34,00 % C.	33,96 % C.	—
2,83 % H.	2,85 % H.	3,07 % H.
43,72 % Ag.	43,85 % Ag.	43,54 % Ag.

Die Salze der Uvinsäure wurden von Herrn P. Feist aus der nach der Harrow'schen Methode erhaltenen Säure dargestelllt, und erwiesen sich als völlig identisch mit den von mir dargestellten.

Zum Schluss mag hier noch eine tabellarische Zusammenstellung aller Eigenschaften der Methronsäure und Carbopyrotritarsäure ihren Platz finden, die geeignet sein wird, die grosse Aehnlichkeit wie auch die Verschiedenheit dieser beiden Säuren auf das deutlichste hervortreten zu lassen.

	Methronsäure.	Carbopyrotritarsäure.
Habitus.	Nadeln.	Nadeln.
Schmelzpunkt.	204—205°.	230—231°.
Löslichkeit.	Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Eisessig, noch schwerer löslich in kaltem Wasser, nahezu unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.	In Aether und Alhohol reichlich löslich; schwer löslich in kaltem Wasser.
Saures Ca Salz.	Krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Wasser; wasserfrei.	
Neutr. Ba Salz.	Gummi; im Vacuum erstarrend, mit Alkohol fällbar.	$^1/_2$ H^2O; fällt aus, wenn die Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum versetzt wird.
Neutr. Ca Salz.	Nadeln; zwischen 2-2 $^1/_2$ Mol. Wasser.	Wasserfrei; fällt aus wie das Ba Salz.
Neutr. Ag Salz.	Niederschlag; in Wasser schwer löslich	Mikroscopische Nadeln sehr lichtbeständig.
Beim Erhitzen auf 200—300°.	Liefert Kohlensäure und Uvinsäure.	Liefert Kohlensäure und Uvinsäure.

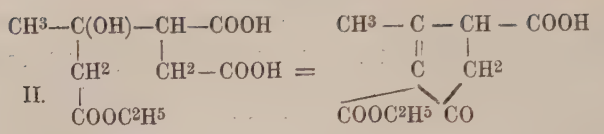
	Methronestersäure.	Carbopyrotritarestersäure.
Habitus.	Lange spitze Nadeln.	Lange Nadeln.
Schmelzpunkt.	75—76°.	81- 82°.
Löslichkeit.	Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, etw. schwerer in Schwefelkohlenstoff, äusserst schwer löslich in kaltem Wasser.	Leicht löslich in Alkohol, Aether u. Benzol, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich.
Ba Salz.	2 H^2O. Glänzende Nadeln.	4 H^2O. Verfilzte Nadeln in kaltem Wasser bedeutend schwerer löslich als in siedendem.
Ca Salz.	2 H^2O. Strahlenförmig gruppirte Nadeln.	3 H^2O. Verfilzte Nadeln.
Silber-Salz.	Schwer löslich in Wasser; kleine verfilzte Nadeln.	
	Methronsäurediäthylester.	**Carbopyrotritarsäurediäthylester.**
Siedepunkt.	300—305°.	275,5°.

Theoretischer Theil.

Die Condensation zwischen Acetessigester und Bernsteinsäure geht, wie die angeführten Versuche, zeigen so vor sich, dass gleiche Moleküle dieser Körper sich vereinigen unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser.

Es ist wahrscheinlich, dass die Condensation nach folgender Gleichung stattfindet.

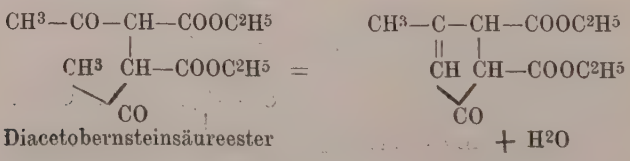
I.
$$\begin{array}{l} CH^3-CO \\ \quad | \\ \quad CH^2 \\ \quad | \\ \quad COOC^2H^5 \end{array} + \begin{array}{l} CH^2-COOH \\ | \\ CH^2-COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH^3-C(OH)-CH-COOH \\ \quad | \quad\quad | \\ \quad CH^2 \quad\quad CH^2-COOH \\ \quad | \\ \quad COOC^2H^5 \end{array}$$



II.

Diese Reaction wirft ein ganz neues Licht auf die Constitution der Pyrotritarsäure und Carbopyrotritarsäure und auf deren Bildung aus Diacetobernsteinsäureester. Diese Säuren können nicht gut Furfuranverbindungen sein, da man in ihnen keine zwei Methylgruppen annehmen kann. Da sowohl aus Carbopyrotritarsäure als auch aus Methronsäure die gleiche Uvinsäure durch eine glatte Reaction entsteht, da aber die Methronsäure keine zwei Methylgruppen enthalten kann, so berechtigt dies zu der Annahme, dass die Uvinsäure und ebenso auch die Carbopyrotritarsäure keine zwei Methylgruppen enthält. Folgende Erklärung über die Bildungsweise der Carbopyrotritarsäure ist geeignet, eine weit klarere Vorstellung über die Reaction zu geben, als dies durch die Hypothesen von Paal[1] und Knorr[2] geschehen konnte. Die Condensation des Diacetobernsteinsäureesters zu Carbopyrotritarsäureester findet in ähnlicher Weise ihre Erklärung, wie die Bildung des Mesityloxyds aus Aceton. Während die Acetoncondensation zwischen zwei Molekülen stattfindet, damit sich Mesityloxyd bildet, ist hier die Möglichkeit vorhanden, dass die Condensation innerhalb eines Moleküls vor sich geht.

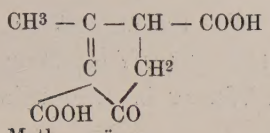
Folgende Formel wird das soeben erwähnte noch deutlicher machen.



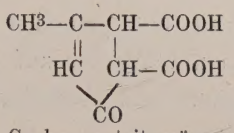
Diacetobernsteinsäureester

[1] Paal. Ber. 17. 2756 und Ber. 18. 58.
[2] Knorr. Ber. 17. 2863.

Ein Vergleich zwischen den Formeln der Carbopyrotritarsäure und Methronsäure ergiebt auf den ersten Blick die Verschiedenheit der beiden Säuren, aber auch die nahen Beziehungen, in denen sie zu einander stehen.



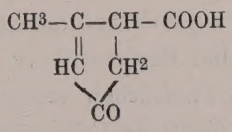
Methronsäure.



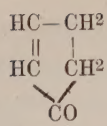
Carbopyrotritarsäure.

Beide sind Dicarbonsäuren desselben fünfgliedrigen Ringes; der Unterschied zwischen beiden ist nur, dass in der Carbopyrotritarsäure die beiden Carboxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen sitzen, während in der Methronsäure die zweite Carboxylgruppe an einem Kohlenstoffatom sitzt, das von dem, die erste Carboxylgruppe bindenden Kohlenstoffatom, durch zwei weitere Kohlenstoffatome getrennt ist. Es ergiebt sich also die Stellung der Carboxylgruppen in der Carbopyrotritarsäure = 1 : 2 und in der Methronsäure = 1 : 4.

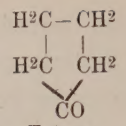
Die Bildung der Uvinsäure aus diesen beiden Säuren ist nun nicht mehr schwierig zu erklären. Es spaltet sich in beiden Säuren das der Carbonylgruppe benachbarte Carboxyl ab, und es bleibt die einbasische Uvinsäure zurück, der demnach folgende Formel zukommt:



Den fünfgliedrigen Ring, der diesen Verbindungen zu Grunde liegt, bezeichne ich auf Vorschlag von Herrn Professor Fittig als Tetrylon und will ich den Namen Tetron für den gesättigten Ring reserviren.

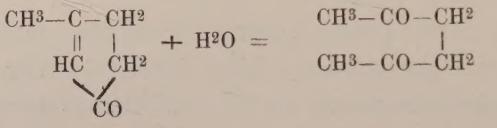


Tetrylon.



Tetron.

Paal hat gefunden, dass die Pyrotritarsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° unter Abspaltung von Kohlensäure und Aufnahme von Wasser in Acetonylaceton übergeht.



Methyltetrylon. Acetonylaceton.

Es ist möglich, dass sich zuerst aus der Uvinsäure durch Abspaltung von Kohlensäure Methyltetrylon bildet, welches dann im Sinne obiger Gleichung in Acetonylaceton übergeführt wird. Diese Bildung wäre also nicht schwierig zu erklären; sie wäre analog der Rückverwandlung des Mesityloxyds zu Aceton beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, während die Bildung des Acetonylacetons mittelst der Knorr'schen Furfuranformeln einige Schwierigkeit bietet.

Nach einigen Versuchen, die im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, hat sich herausgestellt, dass eine Condensation zwischen Acetessigester und Essigsäure, sowie zwischen Methylacetessigester und Bernsteinsäure nicht erzielt werden kann. Diese beiden Thatsachen stehen durchaus mit der angeführten Theorie über die Condensation zwischen Acetessigester und Bernsteinsäure im Einklang. Essigsäure kann sich mit Acetessigester nicht in der bei der Bernsteinsäure gefundenen Weise condensiren, da die Möglichkeit der Bildung eines fünfgliedrigen Ringes ausgeschlossen ist.

Wie aus der Bildung der Methronsäure hervorgeht, werden die zwei Wasserstoffatome im Acetessigester, die zwischen der Carbonyl- und Carboxylgruppe an Kohlenstoff gebunden sind, zur Wasserabspaltung verwandt; da aber im Methylacetessigester nur noch ein derartig gebundenes Wasserstoffatom vorhanden ist, so ist es klar, dass hier die Reaction nicht wohl eintreten kann.

Curriculum vitae.

Als Sohn des Kaufmanns Friedrich von Eynern wurde ich, Fritz von Eynern, am 30. April 1863 zu Barmen geboren. Nach Absolvirung der Vorklassen trat ich Ostern 1872 in die Realschule zu Barmen-Wupperfeld ein. Ostern 1880 mit dem Zeugniss der Reife entlassen, beschäftigte ich mich vom Sommersemester 1881 bis zum Schluss des Wintersemesters 1882/83 mit analytischer Chemie im Laboratorium des Herrn Hofraths Fresenius zu Wiesbaden. Vom Sommersemester 1883 bis zum Wintersemester 1886/87 war ich an der Universität Strassburg immatrikulirt. Während meiner Studienzeit genoss ich den Unterricht der Herren Professoren Dr. Bücking, Fittig, Kundt und Rose in Strassburg, sowie des Herrn Hofraths Fresenius in Wiesbaden.

Meinen hochverehrten Lehrern spreche ich den aufrichtigsten Dank aus.